

STUDI AWAL TENTANG PENUMBUHAN KRISTAL TUNGGAL KROMIUM(III)- DISIANAMIDA DALAM GEL METASILIKAT

Suyono, Mohammad Misbah Khunur*, Yuniar Ponco Prananto

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: mmisbahkhunur@ub.ac.id

ABSTRAK

Pengaruh rasio mol dan pH dalam reaksi senyawa kompleks seringkali mempengaruhi komposisi dan sifat dari senyawa yang dihasilkan. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh rasio mol dan pH pada sintesis Cr(III)-disianamida (dca) dalam gel metasilikat dengan metoda tabung gelas tunggal dan karakterisasi senyawa hasil sintesis. Natrium metasilikat digunakan sebagai bahan gel metasilikat dan sintesis dilakukan pada variasi pH 5, 6, dan 7, sedangkan rasio mol Cr(III):dca yang digunakan yaitu 1:3 dan 1:4. Sintesis dilakukan pada suhu kamar selama 5 minggu. Hasil penelitian menunjukkan bahwa variasi mol Cr(III):dca dan pH gel berpengaruh pada massa padatan Cr(III)-dca. Massa padatan Cr(III)-dca terbesar dihasilkan pada pH 6 pada setiap rasio. Pada rasio 1:4 diperoleh massa 0,0118 g > pH 7 dengan massa 0,0099 g > pH 5 dengan massa 0,013 g, sedangkan pada rasio 1: 3 diperoleh massa 0,0118 g > pH 7 dengan massa 0,0040 g > pH 5 dengan massa 0,0060 g. ukuran kristal yang diperoleh relatif kecil. Hasil analisa IR menunjukkan dca terikat pada sistem kristal, yaitu pada atom N di bagian tengah dca ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}^--\text{C}\equiv\text{N}$) dengan ditunjukkan adanya pergeseran pada bilangan gelombang di sekitar 1300 cm^{-1} dan 930 cm^{-1} .

Kata kunci: Cr (III), dca, Gel metasilikat, Inframerah

ABSTRACT

Mole ratio and pH in the formation of complex compounds often affect the composition and properties of the resulting compounds. This research aims to study the effect of mole ratio and pH on the synthesis of Cr (III)-disianamida (dca) in metasilicates gel using a single glass tube method and to characterize the synthesized compounds. Sodium metasilicates was used as a gel and synthesis were performed for 5 weeks at room temperature at various pH of 5, 6, and 7, and various mole ratio of Cr (III): dca of 1:3 and 1:4. The results showed that variation of Cr(III):dca mole ratio and pH of gel affects the yield of Cr(III)-dca. The optimum yield was produced at pH 6 in all ratio, In 1:4 have mass 0,0118 g > pH 7 with mass 0,0099 g > pH 5 with mass 0,013 g, as for ratio 1: 3 pH 6 have mass 0,0118 g > pH 7 with mass 0,0040 g > pH 5 with mass 0,0060 g. however crystal size obtained from it was very small. Based on the analysis by IR spectrophotometry, get about dca shame in system cystal, the shame become from atomic N center dca ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}^--\text{C}\equiv\text{N}$) with the clue in number wave thre are flitting in area 1300 cm^{-1} and 930 cm^{-1}

Keywords: Cr(III), dca, Metasilicate gel, Infrared.

PENDAHULUAN

Disianamida merupakan ligan multidentat yang memiliki fleksibilitas tinggi dalam berkoordinasi dengan ion logam membentuk senyawa kompleks, baik monodentat, bidentat maupun pentadentat. Ligan dca dapat bertindak sebagai ligan jembatan maupun ligan terminal. Hingga saat ini, banyak polimer koordinasi baru yang mengandung dca telah dibuat dan

dipelajari karena adanya sifat magnetik, terutama setelah penemuan *long-range magnetic order* yang terdapat pada senyawa α -M(dca)₂ [1-4]. M(dca)₂ telah banyak disintesis dengan berbagai jenis logam transisi seperti Pb²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, dan Ni²⁺ [1,5].

Berdasarkan hasil penelitian, sejauh ini belum banyak dilaporkan tentang sintesis senyawa kompleks dca dengan logam yang memiliki bilangan oksidasi tiga, seperti Fe(III), Co(III), maupun Cr(III). Hal ini dikarenakan adanya perbedaan sifat M(II) dengan M(III). Diperolehnya senyawa baru M(III)-dca diharapkan memiliki sifat yang lebih menarik dibandingkan dengan M(II)-dca. Oleh karena itu perlu dilakukan suatu upaya modifikasi sintesis M(III) dengan ligan dca. Pada penelitian ini Cr(III) digunakan sebagai ion pusat yang bersifat paramagnetik, Cr(III) juga seringkali digunakan sebagai ion pusat dalam senyawa kompleks oktahedral dengan ligan bikarboksilat seperti tartrat dan mandelik [6], oksalat [7].

Sintesis M(II)-dca umumnya dilakukan melalui metoda penjenuhan larutan, yaitu dengan mencampurkan larutan dca dengan larutan logam dengan berbagai variasi teknik, variasi pelarut (air maupun organik), hingga variasi temperatur [1,5]. Penelitian tentang sintesis Cr(III)-dca dengan pelarut air dengan menggunakan metoda penjenuhan larutan dapat membentuk partikel koloid. Koloid tersebut diperkirakan akibat proses kristalisasi yang berlangsung cepat, sehingga massa krisal yang diperoleh sangat sedikit dan berbentuk serbuk halus. Oleh karena itu, pada penelitian ini, dikembangkan metoda sintesis dengan cara menumbuhkan kristal tunggal Cr(III)-dca dalam gel metasilikat, sehingga diharapkan diperoleh produk kristal tunggal dan berukuran lebih besar.

Gel metasilikat merupakan suatu polimer anorganik yang tersusun atas tautan silang Si-O-Si dan memiliki rongga yang dapat digunakan sebagai tempat tumbuhnya kristal [8]. Gel ini relatif stabil pada suhu ruang serta tidak bereaksi dengan reaktan yang digunakan ataupun kristal yang dihasilkan, sehingga peluang dihasilkannya tumbuh inti kristal lebih besar [9]. Pembuatan kristal tunggal dalam gel sangat dipengaruhi oleh keasaman gel, konsentrasi supernatan, suhu, lama penumbuhan, dan teknik penumbuhan [8-10]. Pada studi awal ini, sintesis dilakukan pada pH netral dan pH sedikit asam dengan dua variasi rasio mol Cr(III):dca.

METODE PENELITIAN

Alat dan bahan

Alat yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah pH meter (ORION 420A), *magnetic stirrer*, batang pengaduk, pipet volume 5 dan 10 ml, pipet ukur 5 dan 10 ml, karet hisap, spatula, labu ukur 100 ml, pipet tetes, corong gelas, gelas kimia 100 dan 250 ml, neraca

analitik (METTLER PE 300), Oven (HERAEUS KR 170 E), botol semprot, tabung tunggal (diameter 2,5 cm; panjang 20 cm), Spektrofotometri Inframerah Shimadzu (FT-IR-860IPC) dan mikroskop cahaya Olympus CX31.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain akuabides, etanol 90%, padatan NaOH, padatan natrium metasilikat (Na_2SiO_3), padatan natrium disianamida (Na-dca), larutan HNO_3 65% dan padatan $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Prosedur preparasi gel metasilikat dan larutan supernatan

Gel metasilikat dilakukan dengan mencampurkan 30 ml larutan HNO_3 1M dengan larutan Na_2SiO_3 0,5M sedikit demi sedikit dalam gelas kimia, lalu diaduk dengan pengaduk magnet sampai diperoleh pH 7, 6, dan 5. Larutan masing-masing pH diambil 18 mL dan dituang ke dalam tabung gelas tunggal kemudian ditambahkan 3 ml larutan natrium disianamida pada setiap tabung. Kedua larutan kemudian dicampur hingga homogen. Larutan natrium disianamida dibuat dengan cara melarutkan 300 mg atau 3,370 mol Na-dca (rasio 1:3) serta 400 mg atau 4,494 mol Na-dca (rasio 1:4) dengan 3 mL akuades. Selanjutnya tabung tunggal ditutup dengan aluminium foil, disimpan pada suhu kamar dan dihindarkan dari goncangan sampai terbentuk gel (pH 7: 1 hari; pH 5-6: 2 hari). Sedangkan untuk larutan supernatan, padatan $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,272 gram (1,123 mol) dilarutkan dengan 3 ml akuabides hingga homogen. Larutan tersebut digunakan sebagai larutan supernatant.

Sintesis dan karakterisasi Cr (III)–disianamida (Cr-dca)

Sintesis dilakukan dengan menambahkan larutan supernatan di atas gel secara perlahan melalui dinding dalam tabung. Untuk setiap rasio mol, sintesis dilakukan pada semua pH yaitu 7, 6, dan 5, sehingga terdapat 6 percobaan. Masing – masing tabung ditutup dengan aluminium foil dan didiamkan pada suhu kamar selama 5 minggu sampai terbentuk kristal.

Produk yang terbentuk dalam gel dipisahkan dengan cara melarutkan gel dengan akuades hangat ($\pm 60^\circ\text{C}$) kemudian disaring dengan kertas saring. Padatan lalu dikeringkan dalam oven selama ± 120 menit dengan temperatur $\pm 70^\circ\text{C}$. Selanjutnya, padatan disimpan dalam desikator hingga diperoleh massa konstan. Kemudian padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan FT-IR

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis kristal tunggal Cr(III)-dca

Pada 3 minggu awal pertumbuhan, pada permukaan gel terbentuk semacam koloid yang diperkirakan merupakan hasil reaksi antara Cr(III) dengan dca. Setelah 5 minggu, koloid

yang terjadi dipermukaan yang terbentuk semakin banyak dan warna supernatan yang awalnya hitam kehijau-hijauan berubah menjadi bening. Hal ini menunjukkan bahwa Cr^{3+} dari supernatan telah berdifusi sempurna ke dalam gel dan bereaksi dengan dca. Pada sintesis kristal tunggal dengan menggunakan media gel metasilikat, pembentukan koloid atau endapan di permukaan gel seringkali terjadi, karena nilai Ksp dari produk sangat kecil sekali, misalnya kristal tunggal Pb(II) -oksalat hidrat [11], dan laju difusi yang sangat besar.

Diantara koloid dan permukaan gel terdapat sebuah padatan kecil berwarna hitam yang diperkirakan merupakan produk. Padatan tersebut terbentuk di permukaan karena konsentrasi supernatan yang terlalu besar sehingga laju difusi supernatan menjadi terlalu cepat. Kemudian padatan disaring beserta koloid yang terbentuk dengan menggunakan kertas saring, lalu dicuci dengan air panas untuk melarutkan gel yang masih tersisa. Padatan yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven pada $\pm 50^\circ\text{C}$ dan disimpan dalam desikator hingga didapatkan berat konstan. Padatan yang diperoleh dipisahkan dari gel dan diperoleh massa hasil sintesis, sebagaimana tersaji pada Tabel 1.

Tabel 1. Data massa dan efisiensi hasil pada berbagai pH dan rasio mol Cr(III) -dca

Rasio $\text{Cr(III)}:\text{dca}$	pH 7		pH 6		pH 5	
	Massa (g)	Efisiensi (%)	Massa (g)	Efisiensi (%)	Massa (g)	Efisiensi (%)
1:4	0,013	8,31	0,0118	9,49	0,0099	7,96
1:3	0,0060	4,82	0,0087	6,99	0,0040	3,21

Berdasarkan data di Tabel 1, pada pH 6 massa yang didapatkan lebih banyak dibandingkan pada pH 7 dan pH 5, hal ini kemungkinan karena kondisi gel pada pH 6 paling kondusif dalam hal homogenitas dan kelunakan dibandingkan pada pH 7 dan 5. Sedangkan massa pada pH 7 lebih banyak dibandingkan dengan pada pH 5 diperkirakan karena pada pH 5 gel yang terbentuk masih terlalu lunak dimana kekerasan dan kelunakan gel ini sangat dipengaruhi oleh konsentrasi asam dalam gel dan lama pembentukan gel (*aging time*). Adanya molekul air pada gel mempengaruhi fleksibilitas sistem 3 dimensi Si–O–Si dalam gel sehingga ketersediaan ruang Si–O–Si sebagai tempat tumbuhnya inti – inti kristal berkurang dan juga menurunkan tingkat kejenuhan gel. Meskipun pada akhirnya gel dapat terbentuk, namun untuk mencapai kondisi tersebut, gel membutuhkan waktu pembentukan yang lebih lama dari waktu yang digunakan dalam penelitian ini (2 hari).

Karakterisasi kristal tunggal Cr(III)-dca

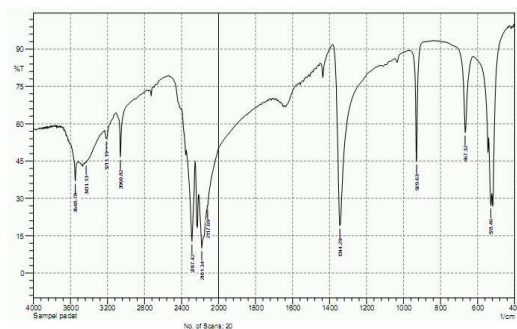
Karakterisasi dilakukan dengan spektrofotometer inframerah untuk mengidentifikasi adanya dca dalam produk. Keberadaan dca ditunjukkan melalui beberapa puncak spesifik yaitu $2300 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{sym}} + \nu_{\text{asym}}$ dari $\text{C}\equiv\text{N}$), dan 1350 cm^{-1} (ν_{asym} dari $\text{C}-\text{N}$), serta 952 cm^{-1} (ν_{sym} dari $\text{C}-\text{N}$). Selain itu adanya serapan lain sekitar 3300 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus O-H air sebagai molekul hidrat. Spektra inframerah natrium disianamida yang digunakan sebagai reaktan disajikan pada Gambar 3, sedangkan berturut-turut spektra IR produk pada rasio Cr(III):dca 1:3 dan 1:4 ditunjukkan pada Gambar 4 dan Gambar 5.

Tabel 2. Beberapa Puncak Serapan Inframerah Na-dca dan Produk

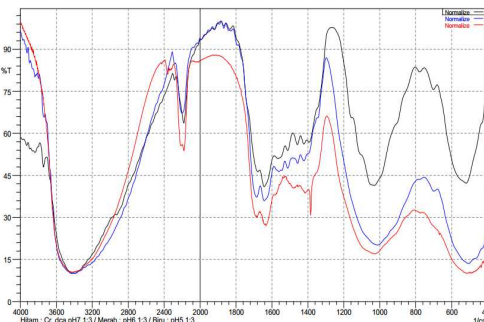
Na-dca	Rasio Cr(III):dca = 1:3			Rasio Cr(III):dca = 1:4			Intepretasi spektra
	pH 5	pH 6	pH 7	pH 5	pH 6	pH 7	
2287,42	2321,16	2360,71	2320,45	2322,04	2374,21	2287,42	$\nu_{\text{sym}} + \nu_{\text{asym}} \text{C}\equiv\text{N}$
2231,49	2311,21	2212,20	2298,32	2321,21	2363,03	2259,92	$\nu_{\text{asym}} \text{C}\equiv\text{N}$
2181,34	2281,32	2179,41	2278,41	2292,05	2280,23	2252,81	$\nu_{\text{sym}} \text{C}\equiv\text{N}$
1344,29	1408,18	1394,39	1401,43	1396,87	1397,76	1399,79	$\nu_{\text{asym}} \text{C}-\text{N}$
929,63	1002,64	1026,02	1012,12	1009,84	1007,83	1010,05	$\nu_{\text{sym}} \text{C}-\text{N}$
667,32	662,31	701,12	687,14	772,23	772,89	781,21	
528,46	502,13	507,24	516,23	506,05	507,24	508,13	

Pada spektra IR dari produk pada rasio 1:3 maupun rasio 1:4 pada tabel 2, disetiap pH, muncul beberapa serapan spesifik dca. Terdapat pergeseran puncak pada bilangan gelombang di sekitar 1300 cm^{-1} dan 930 cm^{-1} yang mengindikasikan bahwa gugus $\text{C}-\text{N}$ mengalami perubahan vibrasi yang cukup signifikan dan diperkirakan karena gugus tersebut terikat dengan Cr(III). Disamping itu juga diperkirakan akibat adanya ikatan Cr(III) dengan dca melalui atom N di bagian tengah ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}^--\text{C}\equiv\text{N}$). Ikatan tersebut terjadi adanya interaksi antara muatan negatif dari N^- dca dengan muatan positif pada Cr^{3+} , sehingga dimungkinkan terdapat 3 ligan dca yang terikat dengan logam Cr^{3+} yang cukup kuat sehingga pergeseran serapan yang terjadi menuju ke bilangan gelombang yang lebih tinggi.

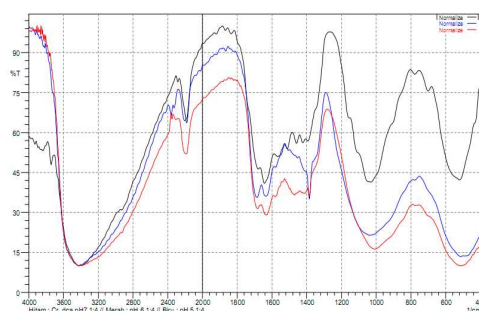
Keberadaan air sebagai hidrat maupun sebagai ligan belum bisa dipastikan secara pasti berdasarkan analisa dengan FTIR, namun terdapat indikasi adanya molekul air dalam produk. Oleh karena itu, hingga tahap ini, belum bisa dipastikan berapa jumlah dca yang terikat dan bagaimana struktur senyawa yang dihasilkan. Dengan demikian, analisa FTIR hanya mengindikasikan bahwa telah terbentuk produk yaitu Cr(III)-dca-hidrat.



Gambar 3. Spektra inframerah natrium disianamida



Gambar 4. Spektra inframerah rasio Cr(III):dca 1:3 (hitam: pH 7; merah: pH 6; biru: pH 5)



Gambar 5. Spektra inframerah rasio Cr(III):dca 1:4 (hitam: pH 7; merah: pH 6; biru: pH 5)

KESIMPULAN

Studi awal tentang penumbuhan kristal tunggal Cr(III)-dca dalam gel metasilikat mengindikasikan variasi mol Cr(III):dca dan pH gel mempengaruhi massa Cr(III)-dca. Massa padatan paling besar dihasilkan pada pH 6 baik pada rasio 1:4 dan 1:3. Pada pH yang sama, semakin besar rasio mol yang digunakan, massa yang didapatkan semakin besar dan pada setiap rasio ukuran kristal yang diperoleh relatif sangat kecil. Spektra IR digunakan untuk mengidentifikasi adanya dca dalam sisi kristal, adanya pergeseran puncak pada bilangan gelombang di sekitar 1300 cm^{-1} dan 930 cm^{-1} mengindikasikan bahwa gugus C-N pada dca terikat dengan logam Cr(III).

DAFTAR PUSTAKA

1. Price, D. J., 2003, Synthesis, Structure and Magnetism in Clusters and Networks Containing Dicyanamide and Related Ligands, PhD Thesis, Monash University, Australia.
2. Batten, S. R. and Murray, K. S., 2003, Structure and Magnetism of Coordination Polymers Containing Dicyanamide and Tricyanomethanide, Coordination Chemistry Review, vol. 246 (1-2): 103 – 130.

3. Ohba, M., Okawa, H., 2003, Synthesis and Magnetism of Multi-dimensional Cyanide-bridged Bimetallic Assemblies, *Coordination Chemistry Review*, vol. 198 (1): 313 - 328.
4. Batten, S. R., Jensen, P., Moubaraki, B., Murray, K. S., Robson, R., 1998, Structure and Molecular Magnetism of the Rutile-Related Compounds $M(dca)_2$, $M = Co(II), Ni(II), Cu(II)$, $dca = dicyanamide, N(CN)_2^-$, *Chemical Communication*, 439.
5. P. Jensen, D. J. Price, S. R. Batten, B. Moubaraki and K. S. Murray, 2000, The 2D Sheet Structure of $\beta-M(dca)_2$, *Chemistry – An European Journal*, 6, 3186.
6. El-Shahawi, M. S., and Ghazy, S. E., 1992, Chromium(III) Complexes of D(-) Tartaric and L(-) Mandelic Acids, *Transition Metal Chemistry*, vol 17, 543-546.
7. Chaiyapoom, L., 2004, Synthesis and Characterization of Products from Oxalato Complexes of Chromium and Aluminium, MSc Thesis, Prince of Songkla University, Thailand.
8. Henisch, H. K., 1988, *Crystal in Gel and Liesegang Rings*, Cambridge, University Press, Australia.
9. Patel, A. R., and Rao, A. V., 1982, Crystal Growth in Gel Media, *Bulletin of Material Science*, vol. 4 (5): 527 - 548.
10. Suib, S. L., 1985, Crystal Growth in Gel, *Journal of Chemical Education*, vol. 62 (1): 81-82.
11. Khunur, M. M. Wahyuni, D. T., and Prananto, Y. P. (2011), Synthesis of Lead(II) Oxalate Hydrate ($PbC_2O_4 \cdot xH_2O$) Crystal in Silica Gel, *Advances in Natural and Applied Sciences*, Vol 5 (5): 467-472.